

Az alliloxidáció pedig éppúgy, mint a párhuzamos reakcióban primer termékként képződő propilén-oxid további oxidációja a katalizátor lokális, illetve a rendszer makroszkopikus túlmelegedése következtében magasabb hőmérsékleteken erősen kihangsúlyozódhat. Ilyen „mellékreakció” a sztirol fenilcsoportján kevésbé tud lejátszódni a fenil-szubsztituens viszonylag nagy oxidációs stabilitása miatt és feltehetően ez magyarázza a sztirol katalitikus oxidációjánál megfigyelhető nagy epoxidációs szelektivitást.

A szerzők köszönetüket fejezik ki a NIM Műszaki Fejlesztési Főosztályának a kutatás anyagi támogatásáért.

Összefoglalás

Kis fajlagos felületű, jól átjárható pórus-struktúrájú hordozómentes ezüstkatalizátorokat állítottunk elő és vizsgáltuk a propilén epoxidációjának lehetőségeit ezen katalizátorokon, áramlásos, ill. nyitott recirkulációs reaktor-üzemben. 500 K alatti hőmérsékleteken, az izoterm feltételek szigorú betartásával, elkerülve a katalizátor lokális túlmelegedésének veszélyeit is, viszonylag jó, mintegy 50%-os szelektivitással sikerült propilén-oxidot előállítanunk.

Kísérleti eredményeink alapján feltételezzük, hogy a propilén oxidációja is két párhuzamos utat követ: a kettőskötésre történő szuperoxid gyök-addíció, majd a peroxid komplex bomlása epoxidációra, a metilcsoporton keresztül lejátszódó alliloxidáció pedig a teljes oxidációra vezet. E két primer folyamat sebessége 500 K alatt összemérhető, de itt, a propilén-oxid további katalitikus oxidációja miatt a hasznos szelektivitás hőmérsékleti optimumot mutat. A teljes oxidáció nagy reakcióhője következtében azonban a rendszer hajlamos a lokális vagy makroszkopikus túlmelegedésre és ezáltal meggyorsulhat a propilén-

oxid további konszekutív oxidációja. Ezért elfogadható propilén-oxid szelektivitás csak speciális körülmények között, kiváló hő- és anyagtranszport biztosítása esetén észlelhető.

Epoxidation of propylene over silver-catalysts. S. Szakács, Gy. Mink and F. Nagy

Unsupported Ag-catalysts with low specific surface area and of macroporous structure have been prepared and the possibilities of propylene epoxidation over these catalysts investigated both in tube reactor and in flow recirculation reactor. It was found that below 500 K, under strictly isothermic conditions (good heat and mass transport) in order to avoid overheating of the catalyst, propylene-oxide forms with a relatively good selectivity of about 50%. The experimental results suggest that the oxidation of propene occurs through two parallel pathways: the addition of superoxide radical to the double bond and dissociation of the peroxy-complex leads to epoxidation, whereas the allyl-oxidation step through the methyl group results in the formation of CO₂ and H₂O. Velocities of these primary processes are commensurable below 500 K, and because of the consecutive oxidation of propylene oxide formed the selectivity of the reaction undergoes a local temperature maximum. As a result of the considerable heat of combustion of propene, the system is extremely susceptible to local or macroscopic overheating, accelerating further oxidation of propylene oxide. For this reason appropriate selectivity can be observed only under specific conditions, if good heat and mass transport have been ensured.

Budapest, Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete
Érkezett: 1981. III. 22.

A HNCO adszorpciója és felületi disszociációja Pt(110) felületen: LEED, Auger-, elektron energiaveszteségi és termikus deszorpciós spektroszkópiai vizsgálatok*

SOLYMOSSI FRIGYES és KISS JÁNOS

A Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai Tanszéki Kutató Csoportja, 6701 Szeged, Dóm tér 7, Pf. 105

A közelmúlt részletes infravörös spektroszkópiai vizsgálataiból kitűnt, hogy az NO + CO magashőmérsékletű reakciójában hordozott fémeken izocianát felületi komplex képződik¹⁻⁶. A felü-

leti komplex szerepére vonatkozóan különböző vélemények alakultak ki. Korábbi nézetek szerint az NCO felületi köztiterméke az NO + CO reakciónak^{1,2}. Ezt követően kapott eredmények viszont arra mutatnak, hogy az NCO a katalizátor aktivitásának csökkenéséért felelős^{7,8}. Ez az utóbbi

* A dolgozat angol nyelven is megjelent: Surface Science, 108, 641. 1981.

¹ M. L. Unland: J. Catal., 31, 459. 1973.

² J. W. London, A. T. Bell: J. Catal., 31, 96. 1973.

³ F. Solymosi, J. Sárkány, A. Schauer: J. Catal., 46, 297. 1977.

⁴ M. F. Brown, R. D. Gonzalez: J. Catal., 44, 477. 1976.

⁵ F. Solymosi, J. Sárkány: Appl. Surf. Sci., 3, 68. 1979.

⁶ B. A. Morrow, W. N. Sont, A. St. Onge: J. Catal., 62, 304. 1980.

nézet azonban kevésbé valószínű, mivel az újabb kísérleti eredmények szerint az NCO, bár a fémeken képződik, képződése után gyorsan átvándorol a hordozóra vagy a fém-hordozó határfelületre; ennek megfelelően elsősorban a hordozó határozza meg az NCO termikus stabilitását és reakcióképességét⁹⁻¹¹.

Abból a célból, hogy világosabb képet alkossunk az NCO reakcióképességéről a katalizátorként használt fémek felületén, szükségesnek látszott megvizsgálni az NCO tulajdonságait a tiszta fémeken, ultra-vákuum körülmények között. Az NCO csoport sajátosságait modern felületvizsgáló módszerekkel mind ez ideig csupán Cu(111)-felületen vizsgálták¹². Mivel az NCO komplexet kis nyomáson nem lehet létrehozni az NO + CO reakcióval, izociánsavat, HNCO-t, adszorbeáltattunk a felületen.

Tiszta Cu(111) felületen 300 K-en a HNCO nem adszorbeálódott; preadszorbeált oxigén jelenléte azonban jelentős hatást eredményezett és előidézte a HNCO disszociatív adszorpcióját víz képződése közben. Reakció az adszorbeált fázisban 400 K fölött kezdődött, CO₂ fejlődés mellett. Magasabb hőmérsékleten N₂ (> 700 K) és C₂N₂ (> 800 K) képződését észleltük. Mivel a Cu-felületen sem a CO, sem a CO₂ nem adszorbeálódik ultra-vákuum körülmények között, 300 K-en, arra következtettünk, hogy az NCO létezik a Cu(111)-felületen, és a CO₂ képződésének hőmérséklete az NCO és az adszorbeált oxigén közötti reakció hőmérsékletének felel meg. Ezt a következtetést támasztják alá az elektron energiavesztési spektroszkópiai vizsgálatok is. A HNCO adszorpciójához új veszteségi csúcsok jelentek meg 10,4 és 13,5 eV-nál, amelyeket nem észleltünk a NCO bomlástermékeinek (N₂, CO₂, C₂N₂) adszorpciójához 300 K-en.

Jelen közleményünkben a HNCO adszorpcióját és stabilitását Pt(110)-felületen vizsgáljuk LEED, Auger-, elektron energiavesztési és termikus deszorpció spektroszkópiai módszerekkel. A mérések nagy része szobahőmérsékleten történt, de néhány mérést alacsonyabb hőmérsékleten is végeztünk.

Kísérleti rész

A kísérleteket rozsdamentes acélból készült ultra-vákuumba leszívható analízáló kamrában végeztük, melyet néhány gázbevezető rendszerrel láttunk el. Az Auger-elektronok analíziséhez hengertükranalizátort, a diffrakciós kép (LEED) felvételére három-rácsos analízátort

(RFA) használtunk. A gázfázis összetételét kvadrupol tömegspektrométerrel követtük. Az ultra-vákuumot iongetter és titánszublimációs pumpával állítottuk elő. Az alacsonyomás 1–3 · 10⁻⁸ Pa volt.

Az Auger-spektrumokat 4V modulációs feszültséggel, 2,5 kV primer elektronenergia alkalmazásával 3 V/sec felvételi sebességgel vettük fel. A mintán folyó áram 1–10 μ A volt.

Az elektron energiavesztési spektrumok felvételéhez a CMA elektronagyúját használtuk. Ebben az esetben a primer elektronenergia 20–125 eV között változtattuk, a mintán folyó áram 0,2–1,0 μ A volt. A visszaszórt elektronok analíziséhez CMA-t használtunk. Az optimális modulációs feszültséget 0,1 eV-nak találtuk. A pontos energiavesztések értékét Keithley elektrométerrel határoztuk meg. A spektrumokat $dN(E)/dE$ formában vettük fel.

A 99,999% tisztaságú platina egykristályt a Materials Research Corporation-tól vásároltuk. Mielőtt a mintát beépítettük az analízáló kamrába, mechanikusan políroztuk, majd néhány percig forró HNO₃-ba helyeztük. Az egykristályt két volfrám szál közé ponthegesztettük, és két molibdén-tartó segítségével a kristálymanipulátorra erősítettük. A mintát átmenő árammal fűtöttük, a hőmérsékletet Ni-CrNi termoelemmel mértük, melyet az egykristály oldalára ponthegesztettünk. A hűtésre egy 0,5 mm átmérőjű platina vezeték szolgált, melynek egyik vége cseppfolyós nitrogénnel hűtött rozsdamentes csőhöz, a másik a mintához ért.

A kísérletek előtt a kristályt több óráig 1300 K-en tartottuk, majd 600 V-os argon-ionokkal bombáztuk, hogy a szennyező elemeket, a foszfort, az oxigént, a kalciumot és a szén jelentős mennyiségét eltávolítsuk. A visszamaradt szén rövid ideig tartó oxigénes kezeléssel 900 K-en reagáltattuk el. Végezetül a mintát 1300 K-re fűtöttük. Ezt a tisztítási eljárást mindaddig ismételtük, míg az Auger-spektrumokon csak a platina átmeneteket észleltük. A tiszta, 1300 K-en hőkezelt Pt(110) felület (1 × 2)-es LEED elrendeződést mutatott.

A HNCO-t telített KOCN és 95%-os H₃PO₄ reakciójával állítottuk elő 300 K-en¹³. A terméket többszöri desztillációval tisztítottuk nagyvákuum és ultra-vákuum körülmények között. A HNCO-t kisegítő vákuum-rendszerből vezettük rozsdamentes acélból készült kapillárison keresztül (átmérője 0,8 mm) a mintára. A gázbevezető rendszer evakuálására 8 l/s szívósebességű iongetter pumpa szolgált. A kristályt 0,5 cm-re helyeztük el a kapilláris előtt. A nyomást a molekuláris áramlási feltételek alapján a geometriai adatokból számítottuk¹⁴.

A kísérleti eredmények ismertetése

1. A HNCO adszorpciójának vizsgálata 300 K-en

1.1. Auger-spektroszkópiai vizsgálatok

A tiszta Pt(110) felület Auger-spektrumát az 1. ábrán láthatjuk. A HNCO adszorpció hatására a szén, nitrogén és oxigén KLL jeleit észleltük 272, 380, illetve 508 eV-nál (1. ábra). A részletesebb Auger-spektroszkópiai mérések elvégzése előtt az elektronáram okozta hatásokat vizsgáltuk. Az eredményeket a 2. ábra mutatja.

Mivel a nitrogén (380 eV) és a Pt (382 eV) Auger-jeleit nem lehet szétválasztani, a $\frac{N_{380} + Pt_{382}}{Pt_{239}}$

arányt használtuk a nitrogénjel mennyiségi jellemzésére. A tiszta Pt-felület esetén ez az érték 0,194-nek adódott. Az elektronsugár és a felület közötti kölcsönhatás során az oxigénjel intenzitása

¹³ F. Solymosi, T. Bánsági: J. Phys. Chem., 83. 552. 1979.

¹⁴ K. Schwaha: Ph. D. Thesis, Innsbruck. 1976.

⁷ H. Niiyama, M. Tanaka, H. Lida, E. Echigoya: Bull. Chem. Soc. Japan 49. 2047. 1976.

⁸ D'Arcy Lorimer, A. T. Bell: J. Catal., 59. 223. 1979.

⁹ F. Solymosi, J. Kiss, J. Sárkány: in „Proc. of the 7th Intern. Vacuum Congress and 3rd Intern. Conf. on Solid Surfaces”. Ed. R. Dobrozemsky, (Vienna, 1977) 819. o.

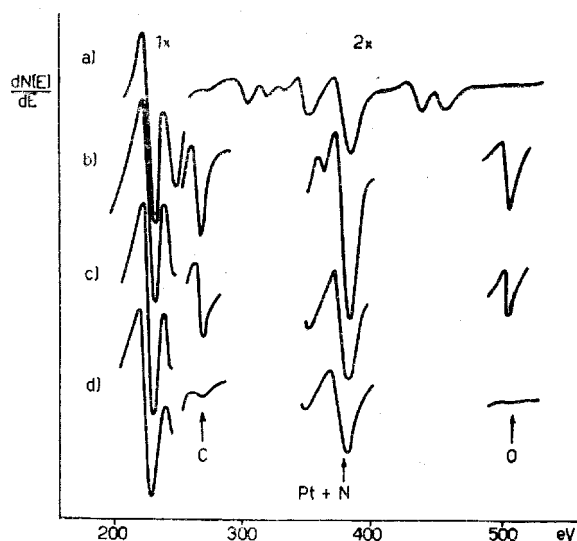
¹⁰ F. Solymosi, L. Völgyesi, J. Sárkány: J. Catal., 54. 336. 1978.

¹¹ F. Solymosi, L. Völgyesi, J. Raskó: Z. Phys. Chem. (N. F.), 120. 79. 1980.

¹² F. Solymosi, J. Kiss: in Proc. of 8th Intern. Vacuum Congress and 4th Intern. Conf. on Solid Surfaces, (Cannes. 1980) 213. o.

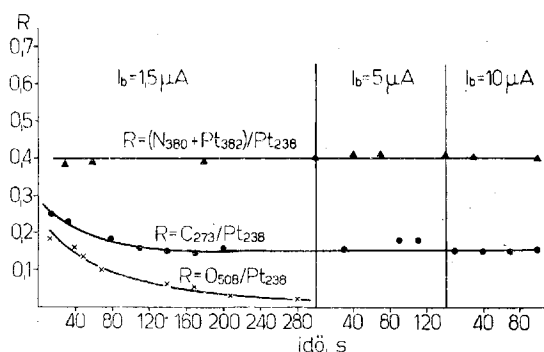
F. Solymosi, J. Kiss: Surface Sci., 104. 181. 1981.

jelentősen csökkent, még abban az esetben is, amikor kis elektronáramot ($1,5 \mu\text{A}$) használtunk. Kisebbséget gyakorolt az elektronsugár a szénjel intenzitására, míg a nitrogénjel nagyságát még viszonylag nagy elektronáram alkalmazása sem



1. ábra

A Pt(110) felület Auger-spektrumai, (a) tiszta felület, (b) 60 L HNCO expozíció után 300 K-en, (c) miután a 60 L HNCO-val exponált felületet 478 K-re fűtöttük, (d) miután a 60 L HNCO-val exponált felületet 600 K-re fűtöttük. (1 L = $1,33 \cdot 10^{-4}$ Pa.s)



2. ábra

Az elektronáram és elektronexpozíció hatása a N, C, és O Auger-jelek relatív intenzitására. A felületet 60 L HNCO-val exponáltuk 300 K-en.

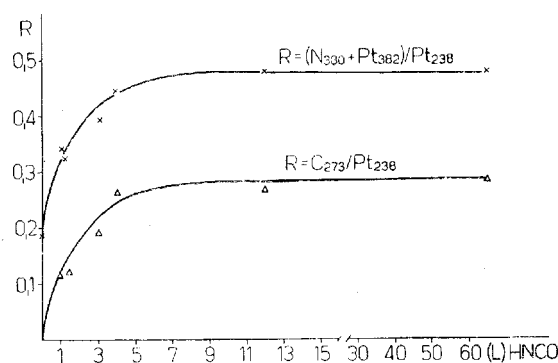
befolyásolta. Abból a célból, hogy az elektronsugár okozta hatásokat minimálisra csökkentsük, kis elektronáramot használtunk és minden esetben először a legfontosabb Auger-jeleket rögzítettük. Figyelembe véve az Auger elektronspektroszkópia relatív érzékenységét ($\sim 1,5$) a szénre és nitrogénre vonatkoztatva, a különböző borítottságnál felvett szén- és nitrogénjelek aránya közelítőleg egyet adott, amely megfelel az NCO-ban levő szén-nitrogén arálynak.

A 3. ábrán a szén- és nitrogénjelek intenzitását ábrázoltuk a HNCO-expozíció függvényében. Az ábráról leolvasható, hogy az intenzitások 20 L fölött értek el állandó értéket. Abban az esetben, amikor a szénjelek intenzitását a nitrogénjelek

intenzitásának függvényében ábrázoltuk, egyenest kaptunk.

A felületi borítottságot a nitrogénjel intenzitásából számítottuk. Gland¹⁵ kimutatta, hogy a $\frac{N_{380} + Pt_{382}}{Pt_{238}} = 0,54$ érték $4 \pm 1 \times 10^{14}$ N atom/cm²

felületi koncentrációnak felel meg. Méréseink szerint a nitrogénjel a teljes HNCO-borítottságnál $0,48 \pm 0,02$ értéket ért el. A fenti adatok alapján a telítésre $3,1 \pm 1 \times 10^{14}$ molekula/cm² felületi kon-



3. ábra

A nitrogén és szén relatív Auger-jel intenzitásának függése a HNCO-expozíciótól.

($E_p = 2,5$ kV; $I_0 = 1,5 \mu\text{A}$)

centrációt kaptunk. A meghatározás során figyelembe vettük azt a csekély különbséget, amely a Gland és az általunk közölt Auger-spektrumokban mutatkozott.

A felületi koncentrációt más módon is kiszámítottuk. A számítás alapja az oxigén-borítottság és az oxigén Auger-jel közötti összefüggés volt, amelyet egymástól függetlenül két kutatócsoport^{16, 17} is meghatározott. Figyelembe véve a teljes borítottsághoz tartozó deszorbeálódott nitrogén mennyiségét, valamint a tömegspektrométerünk érzékenységét nitrogénre és oxigénre, $3,7 \times 10^{14}$ molekula/cm² felületi koncentrációt határoztunk meg. Ez az érték jó egyezést mutat az előző módon számítottal.

A kezdeti tapadási együttható értékére a relatív nitrogénjel és a HNCO expozíció közötti összefüggés grafikus differenciálása alapján 0,34 értéket kaptunk.

1.2. LEED vizsgálatok

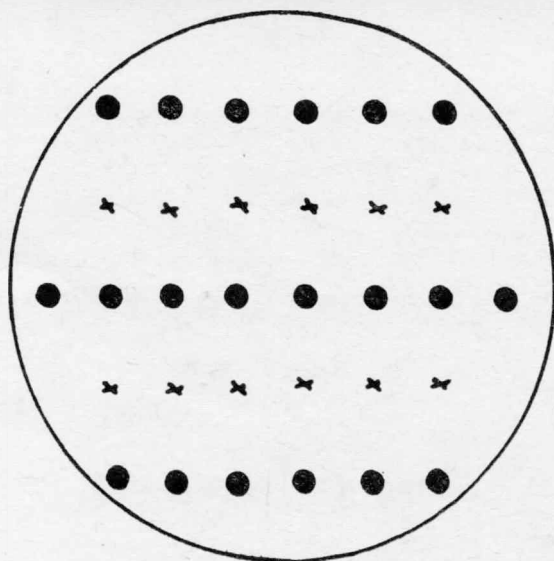
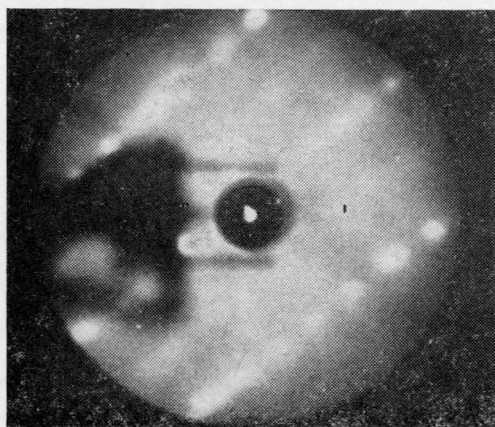
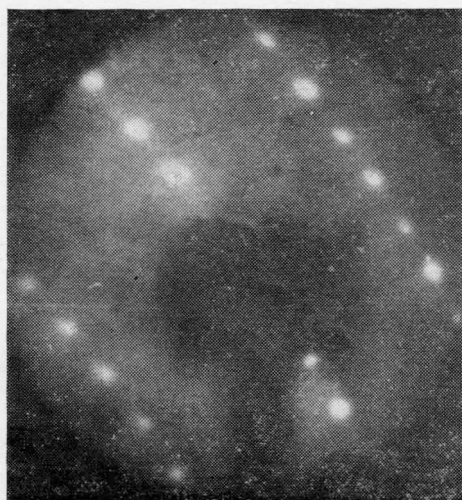
A tiszta, 1300 K-en hőkezelt Pt(110) felület (1×2)-es LEED képet mutat (4. ábra).

A LEED kép intenzívebbé vált 0,45 L HNCO-expozíció hatására. Amikor a HNCO-expozíciót 4,8 L-ra növeltük, (2×2)-es felületi szerkezetet észleltünk, diffúz háttérrel (4. ábra). A diffúz háttér megjelenése arra mutat, hogy bizonyos számú adszorbeátum a rendezett felületi szerkezet mellett rendezetlenül helyezkedik el. A HNCO-

¹⁵ J. L. Gland: Surface Sci., 71. 327. 1978.

¹⁶ R. Ducros, R. P. Merrill: Surface Sci., 55. 227. 1976.

¹⁷ M. Wilf, P. T. Dawson: Surface Sci., 65. 359. 1977.



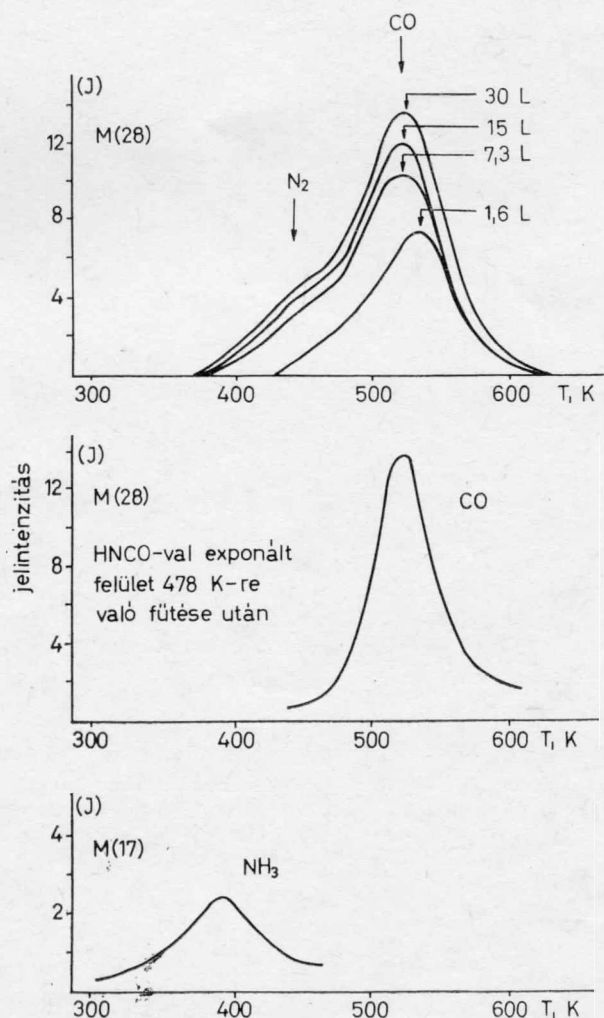
4. ábra

(a) A tiszta Pt(110) felület LEED képe, (b) A HNCO-val telített felület LEED képe 81 V-nál (c) Az észlelt (b) LEED kép sematikus bemutatása

expozíció további növelése változást nem okozott. Amikor a mintát 485 K-ig fűtöttük, ahol a nitrogén jelentős része deszorbeálódott (lásd a termikus deszorpciós méréseket), és azután 300 K-re hűtöttük, ismét kialakult az (1×2) -es struktúra.

1.3. Termikus deszorpciós vizsgálatok

A termikus deszorpciós spektrumokat 13 K s^{-1} lineáris fűtéssebesség alkalmazása mellett vettük fel. A legalacsonyabb hőmérsékleten kevés NH_3 deszorbeálódott. A deszorpció sebességének maximumát 390 K-en találtuk (5. ábra). 300–400 K között minimális mennyiségű H_2 -t mutattunk ki. Megjegyezzük, hogy a HNCO adszorpciója során a H_2 nyomásának a növekedését tapasztaltuk, az ehhez tartozó ionáram nagyobb volt, mint ami a HNCO fragmentációból származhatott. A deszorpció során HNCO-t, NCO-t vagy $(\text{NCO})_2$ -t nem észleltünk. A Cu(111) felülettel ellentétben a Pt(110)-felületről nem észleltünk C_2N_2 deszorpciót sem. A legnagyobb deszorpciós csúcsot a 28-as tömegszámnál találtuk. A csúcs nem szimmetrikus, az alacsonyabb hőmérsékletű részén egy váll található (5. ábra). Figyelembe véve a lehetséges termékeket, ennél a tömegszámnál CO és N_2 deszorpció várható. Mivel jelzett HNCO nem állt rendelkezésünkre, a 14-es tömegszámnál felvett termékeloszlást hasonlítottuk össze a 28-as tömegszámnál felvett görbével. Ebből az összehasonlításból



5. ábra

Termikus deszorpciós spektrumok a HNCO adszorpció után. $T_{\text{reff}} = 300 \text{ K}$. A görbék nem módosítottuk az érzékenységi faktorokkal

1. táblázat

A termikus deszorpció vizsgálatok eredményei Pt(110) felületén

Állapot*	T_{\max} (K)	E^{**} (kJ/mol)	Hivatkozás
HNCO/HNCO	270	66,2	jelen munka
NH ₃ /HNCO	293	72,1	jelen munka
NH ₃ /HNCO	390	96,8	jelen munka
N ₂ /HNCO	458	115,0	jelen munka
CO/HNCO	528	130,0	jelen munka
N ₂ /N***	450	104,5	29
CO/CO		129	24

* Az A/B jelölés a B gáz adszorpcióját követő A gáz deszorpció csúcsát jelenti.

** A T_{\max} értékéből számított adatok feltételezve, hogy a preexponenciális tényező 10^{13} s^{-1} .

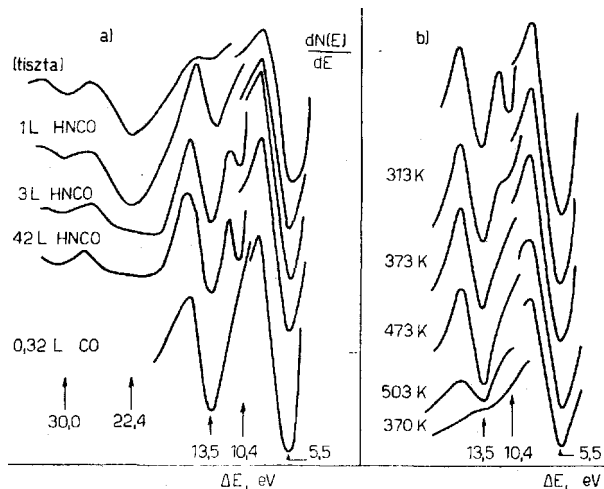
*** A fűtősebesség változtatás módszerével számított értékek.

kitűnt, hogy alacsonyabb hőmérsékleten főként nitrogén, magasabb hőmérsékleten pedig CO deszorbeálódik. Amikor a termikus deszorpció programot 485 K-en megszakítottuk és a mintát 300 K-re hűtöttük, az Auger-analízis szerint csak minimális nitrogénjelet találtunk, ugyanakkor azonban a szénjel intenzitása gyakorlatilag megegyezett azzal, melyet a termikus deszorpció előtt mértünk (1. ábra). Tovább folytatva a termikus deszorpciót, közel szimmetrikus csúcsot kaptunk (5. ábra). Ezt követően már szén- és oxigénjelet nem tudtunk kimutatni Auger-spektroszkópiával (1d ábra).

A nitrogén deszorpció csúcsmaximuma ($T_{\max} \sim 458 \text{ K}$) a borítottság növelésével enyhén csökkent. Redhead egyenletét használva és feltételezve, hogy a preexponenciális faktor 10^{13} s^{-1} értékű, a deszorpció aktiválási energiája 115 kJ/mol-nak adódott. A CO deszorpció csúcs hőmérséklete (528 K) gyakorlatilag független volt a borítottságtól. A deszorpció aktiválási energiájára 130 kJ/mol-t számítottunk. A termikus deszorpció mérések eredményeit az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1.4. Elektron energiavesztési vizsgálatok

A HNCO adszorpcióját elektron energiavesztési spektroszkópiával is megkíséreltük követni. A tiszta Pt(110) differenciált veszteségi spektru-



6. ábra

(a) A Pt(110) elektron energiavesztési spektrumai a HNCO expozíció függvényében 300 K-en. Összehasonlításul a tiszta és a 0,32 L CO-val exponált Pt(110) spektrumát is feltüntettük. ($E_p = 70 \text{ eV}$; $I_0 = 0,2 \mu\text{A}$)

(b) Elektron energiavesztési spektrumok, miután a 300 K-en 60 L HNCO-val exponált felületet különböző hőmérsékletre fűtöttük. (1 L = $1,33 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$)

mait normál elektronütközés mellett, 70 eV primer elektronenergia alkalmazásával vettük fel (6. ábra). Veszteségi energiaként a rugalmasan visszaszórt elektronokhoz, valamint a veszteségi csúcs-hoz tartozó negatív kitérések közötti energia-különbséget mértük. A Pt(110) fő veszteségi csúcsait a 2. táblázatban közöljük, melyek jó egyezést mutatnak az irodalomban talált más Pt felületeken mért veszteségekkel^{18, 19}.

A HNCO bevezetés hatására a platina 22,4 eV-os veszteségi csúcsának intenzitása enyhén csökkent. Ez a megfigyelés Seignac és Robin²⁰ elképzelését támogatja, miszerint ez a csúcs a Pt felületi plazmon veszteségéhez rendelhető. A HNCO adszorpció hatására az 5,1–5,5 eV-os csúcs intenzitása megnőtt. Jelentős növekedést észleltünk a rugalmasan visszaszórt elektronok intenzitásában is, ami azzal lehet összefüggésben, hogy C, N és O jelenlétében a rugalmas visszaszórás keresztmetszete sokkal nagyobb lehet, mint a nagyobb rendszámú szubsztrát atomoké^{21, 22}. Kis HNCO expozíció (1 L) hatására egy új veszteségi csúcsot

2. táblázat

A tiszta és az adszorbeátumot tartalmazó platina felületi jellemző energiavesztései

Pt felület	Primer energia eV	Tiszta fém veszteségei	Újvesztések az adszorpció után		Adszorpció hőmérséklete, K	Hivatkozás
			HNCO	CO		
Pt(110)	70	5,1; 5; (12,5); 22,4; 30	10,4 _(n) 13,5 _(k)		110	jelen munka
Pt(110)	70	5,1; 5,5; (12,5); 22,4; 30	10,4 _(k) 13,5 _(n)	13,5	300	jelen munka
Pt(100)	71–205	6,5; (12); (15); 24; 33		6; 13,5	300	18, 19

n = nagy intenzitású csúcs

k = kis intenzitású csúcs

a zárójelben levők nagyon kis intenzitású csúcsot jelölnek.

¹⁸ F. P. Netzer, J. A. D. Mathew: Surface Sci., 51. 352. 1975. és az ott talált hivatkozások.

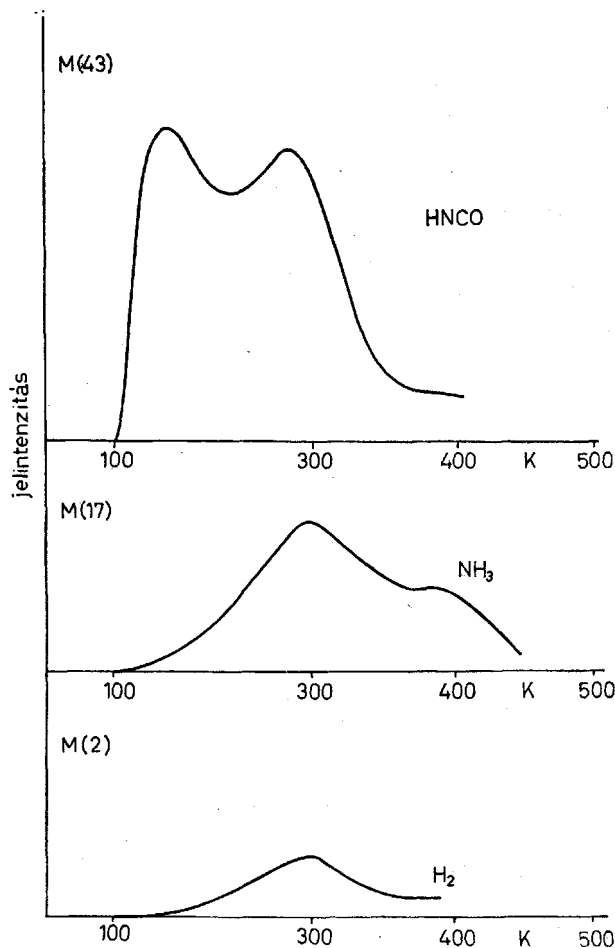
¹⁹ F. P. Netzer, R. A. Wille, J. A. D. Mathew: Solid State Commun., 21. 97. 1977.

észleltünk 13,5 eV-nál. A HNCO expozíció további növelésével ennek intenzitása kissé növekedett, és 10,4 eV-nál egy második új csúcs fejlődött ki. (Abból a célból, hogy az elektronsugár hatását minimálisra csökkentsük, hasonlóan mint az Auger-spektroszkópiai méréseknél, először mindig a HNCO által előidézett új csúcsokat vettük fel.) A 10,4 eV-os veszteségi csúcsot nem észleltük, amikor mintát 313 K fölé melegítettük, míg a 13,5 eV-os csúcs csak 573 K fölött tűnt el (6. ábra). (A fűtése sebesség 13 Ks⁻¹ volt, és a mintát 30 s-ig tartottuk a kiválasztott hőmérsékleteken.)

Az összehasonlítás érdekében az ábrán közöltük a CO adszorpció által előidézett veszteségi csúcsot is; intenzív csúcsot 13,5 eV-nál észleltünk. Ebben az esetben is észleltük 5,1–5,5 eV-os csúcs növekedést (6. ábra).

2. Adszorpció 110 K-en

Mivel a 300 K-en végzett adszorpció után HNCO-t kimutatni nem tudtunk a deszorpció termékek között, néhány alacsony hőmérsékletű adszorpció mérést végeztünk 110 K-en. Ebben



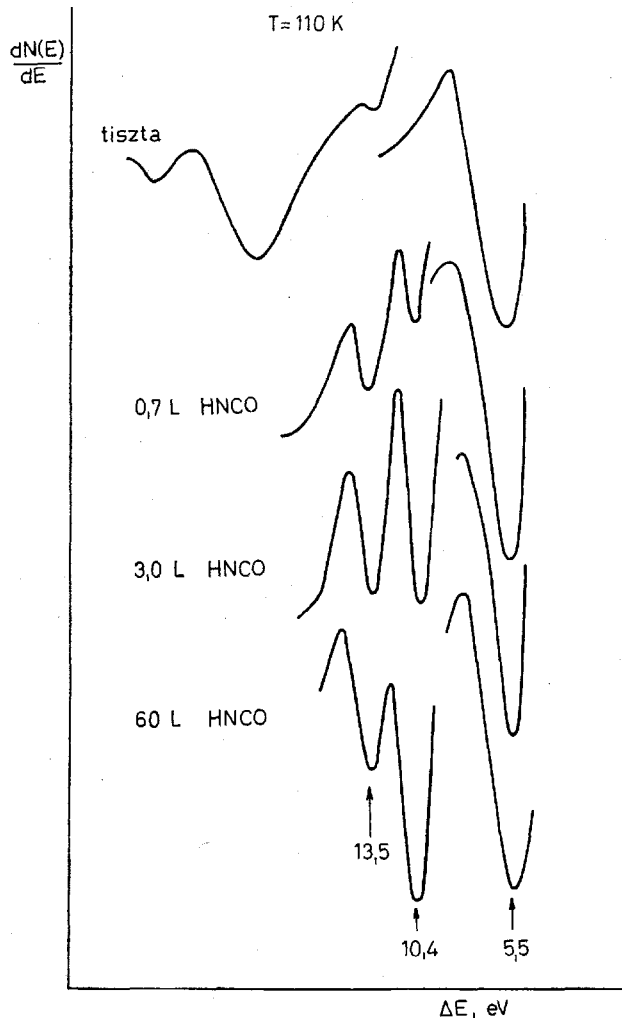
7. ábra

Termikus deszorpció spektrumok 60 L HNCO expozíció után. $T_{\text{adsz}} = 110$ K. A görbék nem módosítottuk az érzékenységi faktorokkal. (1 L = $1,33 \cdot 10^{-4}$ Pa.s)

²⁰ A. Seignac, S. Robin: Solid State Commun., 11. 217. 1972.

az esetben a HNCO adszorpció mértéke jelentősen megnövekedett, amit Auger és termikus deszorpció méréseink jeleztek. A HNCO deszorpciója már a fűtés kezdetekor elkezdődött (ebben az esetben a fűtése sebesség ~ 7 Ks⁻¹ volt). A HNCO két csúcsban deszorbeálódott, melyek hőmérséklet-maximumai 160 és 270 K-en voltak (7. ábra). A H₂-deszorpció csúcsmaximumát 290 K-en, az NH₃ képződéseinek maximumait pedig 293 és 390 K-en találtuk (7. ábra). Más terméket (N₂, CO, CO₂ és H₂O) nem észleltünk az alacsony hőmérsékletű tartományban. Abban az esetben, amikor a fűtésprogramot 300 K-en megszakítottuk, az Auger-spektrumokon N, C és O jeleit detektáltuk, melyek relatív intenzitásai közel megegyeztek azokkal az értékekkel, amelyeket a 60 L HNCO adszorpció után figyeltünk meg 300 K-en. A deszorbeálódott N₂ és CO mennyisége is azonos volt a 300 K-en végzett adszorpció után mért értékekkel.

Az alacsony hőmérsékleten felvett elektron energiavesztési spektrumokon 13,5 eV-nál a

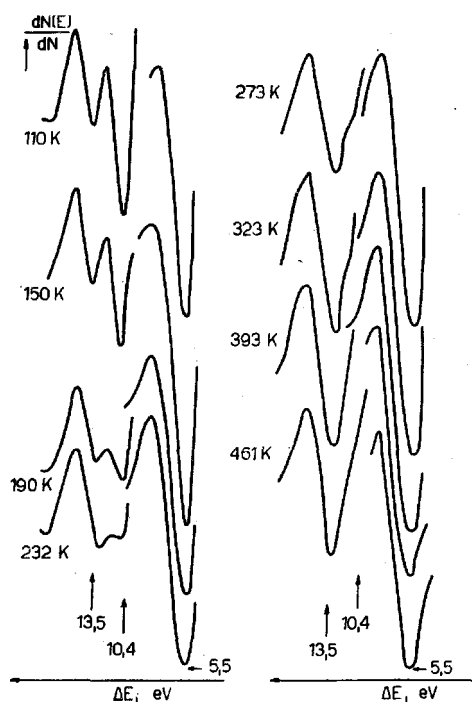


8. ábra

A Pt(110) elektron energiavesztési spektruma a HNCO expozíció függvényében 110 K-en. ($E_p = 70$ eV; $I_0 = 0,2$ μ A)

²¹ M. Fink, M. R. Martin, G. A. Somorjai: Surface Sci., 29. 303. 1972.

²² J. A. D. Matthew, R. A. Wille, F. P. Netzer: Surface Sci., 67. 269. 1977.



9. ábra

Elektron energiavesztési spektrumok, miután a 110 K-en 60 L HNCO-val exponált felületet különböző hőmérsékletre fűtöttük. (1 L = $1,33 \cdot 10^{-4}$ Pa.s)

maradék gázból származó adszorbeált CO jelenlétét észleltük, amelyet teljesen kiküszöbölni nem tudtunk. A HNCO adszorpciója 110 K-en szintén csökkentette a Pt 22,4 eV-os veszteségi csúcsát, ugyanakkor intenzív csúcsot adott 10,4 eV-nál és megnövelte a 13,5 eV-os csúcs intenzitását (8. ábra). Amikor a mintát különböző hőmérsékletekre fűtöttük, a 10,4 eV-os csúcs intenzitása 110–330 K között fokozatosan csökkent. A 13,5 eV-os csúcs valamelyest csökkent a 110–190 K hőmérséklet-tartományban, ezt követően intenzitása 323 K-ig jelentősen nőtt, 461 K fölött csökkent, majd 573 K-en teljesen eltűnt, hasonlóan, mint a 300 K-en végzett adszorpció után (9. ábra).

A kísérleti eredmények értékelése

1. A HNCO adszorpciójának és disszociációjának jellegzetességei Pt(110) felületen

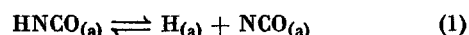
A Pt(110) felület érdekes sajátossága, hogy a felületi Pt-atomok egy stabilis (1×2) és egy metastabilis (1×1)-es szerkezetet vehetnek fel. A termikus kezelés és az elektronáram az (1×1)-es elrendeződésű felületet könnyen átalakítja (1×2) elrendezésbe. Számos gáz (NO, CO, C_2N_2 , C_2O_3 és HCN) adszorpciójának hatására azonban az (1×2)-es periodicitás visszaalakul az (1×1) szerkezetbe^{23–28}. A közelmúltban azt találtuk, hogy az

adszorbeált nitrogénatomok nagyobb koncentrációnál szintén előidézik az (1×2) \rightarrow (1×1) átalakulást²⁹.

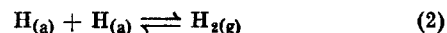
A fenti gázok hatásával ellentétben a HNCO adszorpciója nem idézte elő a Pt(110) felület átalakulását az (1×2)-es szerkezetből az (1×1)-es szerkezetbe. Teljes borítottságnál (2×2)-es felületi elrendeződést észleltünk, amely azt jelenti, hogy minden második Pt-atomot adszorbeátum foglal el. Figyelembe véve az elemi cella méretét ($21,7 \text{ \AA}^2$), azt találtuk, hogy teljes borítottságnál $2,3 \times 10^{14}$ HNCO molekula adszorbeálódik 1 cm^2 felületen. Ez az érték közel egyezésben van azzal a mennyiséggel, amelyet az Auger-spektrumokból számítottunk.

A Cu-felülettel ellentétben a HNCO adszorpciója tiszta Pt-felületen is lejátszódott, ugyanakkor a felületi borítottság háromszor nagyobb volt mint az oxigénnel részlegesen borított Cu(111) felületen. A kezdeti tapadási valószínűség a jelen esetben 0,34, amely nagyobb, mint a Cu(111) felületen (0,1).

A deszorbeálódó gázok között HNCO-t csak az alacsony hőmérsékletű ($\sim 110 \text{ K}$) adszorpció után észleltünk. A HNCO két csúcsban deszorbeálódott, 150 és 270 K-es csúcsmaximummal. A H_2 -képződés maximumát 290 K-en, míg az NH_3 -ét 293 és 390 K-en észleltük. A H_2 -képződés azt sugallja, hogy az adszorbeált HNCO egy része disszociatív deszorbeálódott a felületen:



Amint a hőmérsékletet emeljük, az adszorbeált fázisban reakció megy végbe. A hidrogénatomok rekombinálnak és deszorbeálódnak,

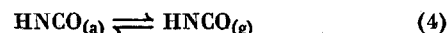


vagy reagálnak az adszorbeált NCO-val HNCO molekulát eredményezve,



vagy NH_3 képződési reakcióban vesznek részt. A hidrogén alacsony deszorpciós csúchőmérséklete megegyezik azzal, amit korábban a Pt(110) felületen mértek³⁰. Megemlítjük, hogy NH_3 képződését a hordozott Pt katalizátoron is észlelték az adszorbeált NCO és H_2 reakciójában^{1–3}.

A fentiek alapján feltételezhetjük, hogy az alacsony hőmérsékletű tartományban ($T_{\max} \sim 150 \text{ K}$) először a gyengén kötött HNCO deszorbeálódik;



míg a magasabb hőmérséklettartományban ($T_{\max} \sim 270 \text{ K}$) a képződött HNCO az adszorbeált hid-

²⁶ P. D. Reed, R. M. Lambert: Surface Sci., 57. 485. 1976.

²⁷ M. E. Bridge, R. M. Lambert: Surface Sci., 63. 315. 1977.

²⁸ M. E. Bridge, R. M. Lambert: Surface Sci., 57. 415. 1976.

²⁹ J. Kiss, A. Berkó, F. Solymosi: in Proc. of 8th Intern. Vacuum Congress and 4th Intern. Conf. on Solid Surfaces, (Cannes 1980) 521. o.

³⁰ R. W. McCabe, L. D. Schmidt: Surface Sci., 60. 85. 1976.

²³ H. P. Bonzel, R. Ku: Surface Sci., 33. 91. 1972.

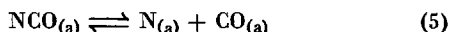
²⁴ C. M. Comrie, R. M. Lambert: Faraday Trans. II., 72. 1659. 1976.

²⁵ C. M. Comrie, W. H. Weinberg, R. H. Lambert: Surface Sci., 57. 619. 1976.

rogén és NCO közötti rekombináció eredménye lehet (lásd (3) egyenlet). Amint a 7. ábrán láthatjuk, a két folyamat magasabb hőmérsékleten átfedi egymást.

Amikor a hőmérsékletet tovább emeltük 400 K fölé, N_2 és CO deszorpcióját észleltük, de NCO-t vagy $(NCO)_2$ -t nem találtunk a deszorbeálódó gázok között.

Ezek az eredmények azt mutatják, hogy az NCO, amely az adszorbeált HNCO, vagy a HNCO disszociatív adszorpciójából származik, erősen kötődik Pt-felülethez és deszorpció helyett a felületen tovább bomlik nitrogénre és szén-monoxidra:



Amikor HNCO-t 300 K-en adszorbeáltattunk, már az adszorpció alatt észleltünk H_2 -képződést. Minimális mennyiségű NH_3 -képződést ebben az esetben is kimutattunk, de nem találtunk HNCO deszorpciót.

2. A felületi izocianát disszociációja

A termikus deszorpciós vizsgálatok szerint a nitrogén 400 K felett, a CO pedig valamivel magasabb hőmérsékleten deszorbeálódik. Ebből a tényből azt a következtetést vonhatnánk le, hogy a nitrogén képződésének hőmérséklete az NCO stabilitásának jellemzésül szolgál a Pt(110) felületen. Mivel az irodalomban nem találtunk adatot a N-atom és a Pt(110)-felület kölcsönhatására vonatkozóan, ezért külön vizsgálatsorozatban tanulmányoztuk a N-atomok adszorpcióját ezen a felületen²⁰. 5 L $(N + N_2)$ expozíció hatására (2×2) -es felületi LEED struktúrát észleltünk, melyhez $2,3 \times 10^{14}$ atom/cm² felületi koncentráció tartozik. Az expozíció további növelése a Pt-atomok felületi átrendeződését idézte elő az (1×2) -es szerkezetből az (1×1) -es LEED szerkezetbe. A nitrogén deszorpciója 400 K felett kezdődött. Kis borítottságoknál ($\theta = 0,25$ -ig) a deszorpció csúshőmérséklete az alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódott az expozíció növelésével. Az $\theta = 0,25 - 1$ tartományban a deszorpciós folyamat elsődrendű volt. A deszorpció aktiválási energiáját a fűtessebesség változtatásának módszerével határoztuk meg és 104,6 kJ/mol értéket kaptunk.

A CO-deszorpció kinetikai paraméterei megegyeztek a Bonzel és Ku²³, valamint Comrie és Lambert²⁴ által közölt eredményekkel.

A fentiek szerint a HNCO adszorpcióját követő nitrogén- és CO-deszorpció adatai jó egyezést mutatnak azokkal az értékekkel, amelyeket a CO és nitrogén külön-külön végzett adszorpciója után tapasztaltunk (1. táblázat). Ez az egyezés nagyon kérdésessé teszi, hogy a nitrogén-deszorpció megindulása az adszorbeált izocianát bomlásának felelne meg.

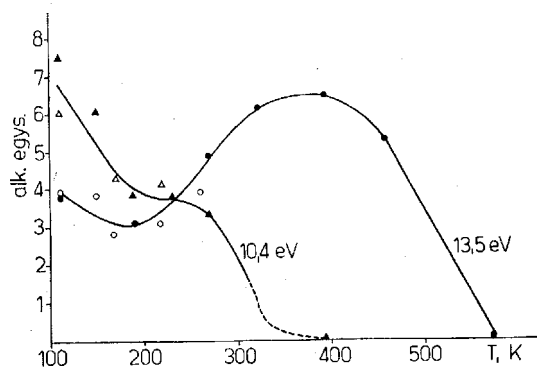
Az adszorbeált NCO stabilitására több információt szerezhetünk az energiaveszteségi spektrumokból. Először a veszteségi csúcsok eredetével kell foglalkoznunk. A HNCO adszorpció 110 K-en egy intenzív csúcsot eredményez 10,4 eV-nál és

egy gyengébb intenzitású 13,5 eV-nál. Mivel a reakciótermékek (CO, H_2 , N_2 és az NH_3) nem adnak veszteségi csúcsot 10–11 eV között, a HNCO adszorpció hatására létrejövő 10,4 eV-os csúcsot az adszorbeált izocianáthoz, HNCO és NCO felületi alakzatokhoz rendelhetjük.

A 13,5 eV-os csúcs azonosítása sokkal bonyolultabbnak tűnik, mivel a Pt(110) felületen adszorbeált CO szintén ad veszteségi csúcsot 13,5 eV-nál (7. ábra), amely összhangban van azokkal az eredményekkel, amelyet más Pt-felületeken találtak^{18, 19}. Mivel az alacsony hőmérsékletű adszorpciót követően a háttér gázból adszorbeálódott CO hatására előálló 13,5 eV-os csúcs intenzitása megnőtt, úgy véljük, hogy ezt a növekedést szintén az adszorbeált NCO-formák okozzák.

Ezt a feltételezést támogatják azok az eredmények, amelyeket a Cu(111)-felületen a HNCO adszorpciója után észleltünk¹². Mindkét veszteségi csúcsot megtaláltuk a HNCO szobahőmérsékletű adszorpciója után. Ebben az esetben az adszorbeált CO jelenlétét teljesen kizárhatjuk, mivel a CO ezen a hőmérsékleten nem adszorbeálódik a Cu(111) felületen. A 10,4 eV-os veszteség csúcs intenzitása lényegesen nagyobb volt, mint a 13,5 eV-os csúcsé, hasonlóan mint a 110 K-en létrejött HNCO adszorpció után a Pt(110)-felületen.

Másik jelentős megfigyelés az, hogy a HNCO adszorpció 110 K-en nem növelte az 5,1–5,5 eV-os csúcs intenzitását, amit egyébként a CO-adszorpció Pt-felületen előidézt¹⁹. Ezekből az észlelésekből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a HNCO adszorpciójakor 110 K-en adszorbeált CO nem képződik és a HNCO-ból származó CO hozzájárulása a 13,5 eV-os csúcsához 110 K-en elhanyagolható.



10. ábra

A 10,4 és 13,5 eV-os veszteségi csúcsok intenzitásának változása a hőmérséklet függvényében. $T_{ads} = 110$ K, a HNCO expozíció 60 L. Δ , \bullet a 9. ábrán közölt spektrumokból, \triangle , \circ a megismételt kísérletről számított adatok. ($1 \text{ L} = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ Pa.s}$)

Amikor a 110 K-en HNCO-val exponált mintát magasabb hőmérsékletre fűtöttük, a 10,4 eV-os csúcs intenzitása 110 K-től 190 K-ig jelentősen csökkent, ami valószínűleg a molekulárisan kötött HNCO deszorpciójának tulajdonítható. A továbbiakban 230 K-ig csak csekély változást észleltünk, majd magasabb hőmérsékleten további csökkenést

tapasztaltunk (10. ábra). A 10,4 eV-os csúcs teljesen 330 K körül tűnt el. Lényegesen összetettebb a 13,5 eV-os veszteségi csúcs viselkedése. Ennek a csúcsnak az intenzitása 190 K-ig átmenetileg csökken, majd növekszik, mindaddig míg a 10,4 eV-os csúcs el nem tűnik (320–330 K). Az intenzitás 330–461 K között gyakorlatilag állandó maradt. Feltételezzük, hogy a 13,5 eV-os csúcs intenzitásának csökkenése a HNCO deszorpciójának következménye (azaz a 3-as és 4-es reakciók lejátszódása, amely az NCO formák számát csökkenti), míg a 230 K felett észlelt növekedés a CO adszorbeátumok képződésének tulajdonítható, mely az NCO disszociációjának az eredménye ((5) reakció). A fenti megfontolásból az következik, hogy az adszorbeált CO 13,5 eV-nál intenzívebb veszteségi csúcsot ad, mint az NCO, amelynek eredménye az, hogy az adszorbeált CO képződése túlkompenzálja a HNCO deszorpciójának, illetve az NCO disszociációjának a csökkentő hatását.

A 10,4 és 13,5 eV-os veszteségi csúcsok változásából arra következtethetünk, hogy az NCO felületi disszociációja mérhető mértékben 230 K fölött kezdődik.

Amikor a HNCO adszorpcióját 300 K-en vizsgáltuk, intenzív veszteségi csúcsot 13,5 eV-nál észleltünk. A 10,4 eV-os veszteség csak nagy felületi borítottságnál jelentkezett és intenzitása sokkal kisebb volt, mint a 13,5 eV-os csúcsé. Ennek alapján feltételezzük, hogy Pt(110) felületen 300 K-en az NCO tovább bomlik adszorbeált nitrogénre és CO-ra. Nagyobb borítottságnál azonban bizonyos számú nem disszociált NCO marad a felületen, amit a 10,4 eV-os csúcs megjelenése jelez. Ezt a veszteségi csúcsot 313 K fölött már nem észleltük. Megjegyezzük, hogy a 300 K-en végzett adszorpció után HNCO-t nem találtunk a termikus deszorpció folyamatban.

A 13,5 eV-os veszteségi csúcsnak a hőkezelések során mutatott viselkedése összhangban van a CO-deszorpció sajátjaival. Intenzitása csökken, amikor a deszorpció mérések szerint a CO-deszorpció elkezdődik, és teljesen eltűnik, amikor a deszorpció befejeződik.

A fenti megfontolások alapján megállapíthatjuk, hogy az izocianát a Pt(110) felületen instabilis és disszociációja nitrogénre és CO-ra 310–330 K között már teljes.

Az izocianát nagy instabilitását a platina felületén az infravörös vizsgálatok is megerősítették³¹. NaCl-ablakra platinát diszpergáltunk és a mintát a korábbiakban leírt vákuum infravörös cellába helyeztük.³ Ebben az esetben lehetőség nyílt arra, hogy felvegyük a platinán adszorbeált izocianát infravörös spektrumát oxid-hordozó távollétében. A HNCO adszorpciója 150 K-en viszonylag intenzív abszorpciós sávot eredményezett 2180 cm⁻¹-nél, amely a platinához kapcsolódó NCO-hoz rendelhető. Ebben az esetben az NCO elnyelési sávja lényegesen kisebb volt, mint a hordozott platinán^{1, 3, 7–11}. A hőmérséklet emelésével a sáv intenzitása csökkent és teljesen eltűnt 330 K-en.

(A molekulárisan kötött HNCO abszorpciós sávját 2260 cm⁻¹-nél találtuk.)

A közelmúltban végzett nagy felbontóképességű elektron energiavesztési-spektroszkópiás mérések is az NCO nagy instabilitását igazolták Pt(III) felületen³². Az NCO abszorpciós sávját, mely a HNCO disszociációját jelzi, először 150 K-en észlelték. A sáv 280 K körül tűnt el.

Figyelembe véve a fenti megfontolásokat, valamint azt a tényt, hogy az atomosan adszorbeált nitrogén a platina felületen kis borítottságnál (2×2)-es LEED képet eredményezett³⁰, a HNCO adszorpciójakor 300 K-en talált (2×2)-es szerkezet, nézetünk szerint, szintén adszorbeált nitrogénnek tulajdonítható. (Az NCO felületi bomlásból származó CO úgy tűnik nem befolyásolja a rendezett szerkezet kialakulását.) Ezt a tényt megerősítették azok a megfigyelések, melyeket a korábbi dolgozatunkban közöltünk²⁹.

A CO^{23, 24} és az atomosan adszorbeált nitrogén²⁹ hatásával ellentétben, a HNCO adszorpciója és disszociációja 300 K-en nem idézte elő a felületi Pt-atomoknak az (1×2)-es szerkezetből az (1×1)-es szerkezetbe történő átrendeződését. Valószínűnek tartjuk, hogy ennek az az oka, hogy az adszorbeált CO és nitrogén atomok koncentrációja nem elégséges ahhoz, hogy a fenti átalakulás végbemenjen.

3. A HNCO lehetséges kötésmódjai

Először vizsgáljuk meg a gőzfázisú HNCO szerkezetét. A korábbi ellentmondásosnak tűnő eredmények után Herzberg³³ kimutatta, hogy a gőzfázisú HNCO a H—N=C=O szerkezettel jellemezhető. Spektroszkópiai és elektrondiffrakciós vizsgálatok kimutatták, hogy az NCO csoport lineáris elrendeződésű. A H—N—C kötésszög 125°^{33–35}. Mind a négy atom egy síkban van, az N—C és a C—O közötti távolságok gyakorlatilag megegyeznek (3. táblázat).

A platinához kötődő NCO csoportok szerkezetének leírásához figyelembe kell venni azt a tényt, hogy az N—C kötés könnyen szakad. A lineárisan, nitrogénnel kapcsolódó izocianát szerkezet (A) úgy tűnik nem magyarázza ezt a lehetőséget, ugyanez érvényes az egyszerű híd szerkezettel

3. táblázat

A HNCO néhány szerkezeti paramétere

	Spektroszkópiás adat ³⁵ távolság (Å)	Elektronspektroszkópiás adat ³⁴ távolság, (Å)
H—N—C kötésszög	128°5'±30'	125° (becsült)
C—O távolság	1,171±0,01	1,19±0,03
N—C távolság	1,207±0,01	1,19±0,03
N—H távolság	0,987±0,01	1,01 (becsült)
N—O távolság	2,378±0,005	2,38±0,03

³² B. A. Sexton: magán közlés.

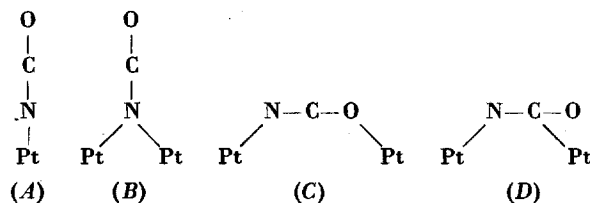
³³ G. Herzberg, C. Reid: Discuss. Faraday Soc., 9. 92. 1950.

³⁴ E. H. Eyster, R. H. Gilette, L. V. Brockway: J. Amer. Chem. Soc., 62. 3226. 1940.

³⁵ J. H. Jones, J. N. Shoolery, R. G. Shulman, Don M. Yost: J. Chem. Phys., 18. 990. 1950.

³¹ F. Solymosi, J. Raskó: J. Catal., 71. 219. 1981.

kötődő elrendeződésre is (B):

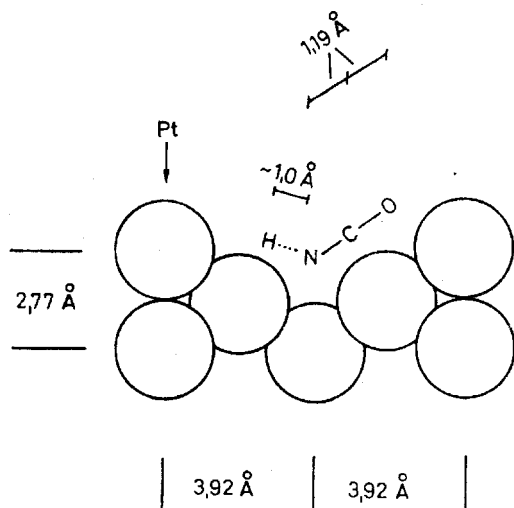


Lényegesen könnyebben értelmezhető az NCO nagy instabilitása, ha feltételezzük, hogy az NCO több ponton kötődik a felülethez. Az NCO kötődését elképzelhetjük úgy is, hogy az NCO csoportot többé-kevésbé párhuzamosan helyezzük el a felületi platina-atomokkal és a kötés a nitrogén és oxigénatomokon keresztül valósul meg (C). Az átmeneti fémek izocianát komplexeinek mágneses és spektroszkópiái adatai alapján ezt a híd elrendeződést javasolják a komplexek szerkezetének leírására³⁶.

Egy másik elrendezés az lehetne, hogy az NCO a nitrogén- és szénatomon keresztül kapcsolódik a felülethez (D), hasonlóan, mint azt a CN csoportok kötődésénél feltételezték^{27, 28, 37, 38}.

Annak ellenére, hogy a közölt mérési eredmények nem teszik lehetővé, hogy egyértelműen állást foglaljunk az NCO-nak a platinához való kapcsolódásának a leírásában, úgy tűnik, hogy az N—C kötés szakadása könnyebben lejátszódhat az utóbbi két formában (C, D).

Figyelembe véve az (1×2) -es LEED szerkezetet mutató Pt(110) felületen levő platinaatomok elrendeződését, véleményünk szerint az NCO a hullámos felület „fűrészfogai” között helyezkedhet el úgy, hogy az NCO csoport síkja párhuzamos a (111) mikrofelületek síkjaival (11. ábra). Ezeken



11. ábra

Javasolt modell a NCO elrendeződésére a Pt(110) (1×2) felületen

a helyeken az NCO több pontos kötődése könnyen kialakulhat, amely elősegítheti a disszociációt.

A kísérleti eredmények fényében csábítóan tűnik az NCO-nak és a CN-nek a stabilitását összehasonlítani ugyanazon a platinafelületeken. Az irodalmi adatokból kitűnt, hogy a CN formák erősen kötődnek a platinafelülethez, a C—N kötés szakadása azonban nem lép fel. Az adszorbeált CN csoportok rekombinálnak és C_2N_2 formában deszorbeálódnak 673 K felett^{27, 28}. Ezek a megfigyelések összhangban vannak azzal, hogy az NCO-ban a C—N kötés lényegesen gyengébb, mint a hármas kötésű CN csoportban. (Említést érdemel, hogy a C—N kötés szakadása a Ni(111) felületen végbemegy, amit az N_2 képződése jelez 800 K-en³⁸.)

Az NCO csoportot lényegesen stabilisabbnak találtuk Cu(111) felületen, mint a platinán¹². Ennek valószínű oka az lehet, hogy a platinafelülettel ellentétben a Cu—CO kötés erőssége a rézfelületen nagyon kicsi (a CO a Cu felületen 300 K-en nem adszorbeálódik) és ennek következtében az N—C kötés szakadásának nincs hajtóereje a rézfelületeken.

Összefoglalás

A HNCO és a Pt(110) felület kölcsönhatását vizsgáltuk mély és magas hőmérsékleteken. A HNCO adszorpciója nem idézte elő a felületi platinatomok átrendeződését az (1×2) -es szerkezetből az (1×1) -es szerkezetbe. Teljes borítottságnál rendezett, (2×2) -es LEED szerkezetet észleltünk. HNCO-t, mint deszorpciós terméket csak a mély hőmérsékleten (110 K) végzett adszorpció után tudtunk kimutatni. A HNCO két fő csúcsban deszorbeálódott, melyek csúcs hőmérsékletei 150 és 270 K-en vannak. Ezen kívül H_2 -t ($T_{max} \sim 290$ K) és NH_3 -at ($T_{max} \sim 293$ és 390 K) találtunk a deszorpció során. Amikor a hőmérsékletet 400 K fölé emeltük, N_2 és CO képződést észleltünk, de NCO-t vagy $(NCO)_2$ -t nem tudtunk kimutatni. A HNCO adszorpciója 110 K-en 10,4 eV-nál egy nagyon intenzív, 13,5 eV-nál pedig egy kevésbé intenzív energiavesztési csúcsot eredményezett. Ezeknek a veszteségi csúcsoknak a hőmérséklettel való változásából azt a következtetést vontuk le, hogy az NCO komplex disszociációja N atomra és CO-ra 230 K fölött kezdődik és 310–330 K-en teljesen végbemegy. Véleményünk szerint az NCO az (1×2) -es elrendeződésű felület „fűrészfogai” között helyezkedik el, és többszörösen kötődik a platinaatomokhoz.

Adsorption and surface dissociation of HNCO on Pt(110) surfaces: LEED, AES, ELS and TDS studies. F. Solymosi and J. Kiss

The interaction of HNCO with Pt(110) surface has been investigated by different techniques at low and high temperatures. The adsorption of HNCO on Pt(110) caused no reordering of the surface Pt atoms from the (1×2) to the (1×1) structure. At saturation, an ordered (2×2) struc-

³⁶ H. C. A. King, E. Körös, S. Nelson: Nature, 196. 572. 1962.; J. Chem. Soc., 5449. 1963., 4832. 1964.

³⁷ F. P. Netzer: Surface Sci., 61. 343. 1976.

³⁸ J. C. Hemminger, E. L. Muetterties, G. A. Somorjai: J. Amer. Chem. Soc., 101. 62. 1979.

ture was formed. HNCO was detected in the desorbing gases only after its low temperature (110 K) adsorption; it desorbed in two stages, with peak maxima at 150 and 270 K. In addition, the formation of H_2 ($T_{max} \sim 290$ K) and NH_3 ($T_{max} \sim 293$ and 390 K) was also observed. When the temperature was raised to above 400 K, N_2 and CO evolution was noticed, but neither NCO nor $(NCO)_2$ species were found in the desorbing gases. The adsorption of HNCO at 110 K produced a very intense loss at 10.4 eV and a less intense one at 13.5 eV in the electron energy loss spectra.

From the behaviour of these losses at higher temperature it was inferred that the dissociation of adsorbed NCO species to adsorbed N and CO begins to an appreciable extent only above 230 K, and that the dissociation is complete at 310–330 K. It is proposed that NCO is located in the „through sites” of the corrugated surface of (1×2) structure and it is multiply bonded to the Pt atoms.

Szeged, MTA Reakciókinetikai Tanszéki Kutató Csoport
Érkezett: 1981. IV. 10.